






BLENDS OF HIGH TENACITY AND FLAME RESISTANCE**Publication number:** WO0144364**Publication date:** 2001-06-21**Inventor:** RATZSCH MANFRED (AT); BUCKA HARTMUT (AT)**Applicant:** AGROLINZ MELAMIN GMBH (AT); RATZSCH MANFRED (AT); BUCKA HARTMUT (AT)**Classification:****- international:** C08L23/04; C08L23/08; C08L23/10; C08L23/20; C08L61/28; C08L79/08; C08L23/00; C08L61/00; C08L79/00; (IPC1-7): C08L23/02; C08L23/04; C08L23/10; C08L61/28**- European:** C08L23/04; C08L23/08; C08L23/10; C08L23/20**Application number:** WO2000EP12421 20001208**Priority number(s):** AT19990002109 19991215**Also published as:** EP1242531 (A0)
 EP1242531 (B1)**Cited documents:** EP0093965
 GB1367035
 US3317631**Report a data error here****Abstract of WO0144364**

The invention relates to blends of high tenacity and flame resistance that are composed of thermoplastic polymers containing methylene sequences, of melamine resin fibers and conventional additives. The inventive blends contain as a further component copolymers and/or graft copolymers with 0.1 to 20 mass percent by weight bound hydroxyalkyl acrylates, hydroxyalkyl methacrylates, ethylenically unsaturated carboxylic acids, dicarboxylic acids, dicarboxylic acid anhydrides, glycidyl compounds and/or isoxaline compounds as well as oligomer polyesters or alkyd resins as the compatibilizers. The inventive blends are useful in the production of films, fibers, boards, coatings, tubes, injection-molded articles, hollow bodies and foamed plastics.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/44364 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 23/02, 23/04, 23/10, 61/28 (74) Anwalt: KUNZ, Ekkehard; VA TECH Patente GmbH, Stahlstraße 21a, Postfach 2, A-4020 Linz (AT).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12421 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Dezember 2000 (08.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität:
A 2109/99 15. Dezember 1999 (15.12.1999) AT
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St. Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RATZSCH, Manfred [DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4062 Wilhering/Thalheim (AT). BUCKA, Hartmut [DE/AT]; Nr. 125, A-4622 Eggendorf (AT).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BLENDS OF HIGH TENACITY AND FLAME RESISTANCE

(54) Bezeichnung: BLENDS HOHER FESTIGKEIT UND FLAMMRESISTENZ

(57) Abstract: The invention relates to blends of high tenacity and flame resistance that are composed of thermoplastic polymers containing methylene sequences, of melamine resin fibers and conventional additives. The inventive blends contain as a further component copolymers and/or graft copolymers with 0.1 to 20 mass percent by weight bound hydroxyalkyl acrylates, hydroxyalkyl methacrylates, ethylenically unsaturated carboxylic acids, dicarboxylic acids, dicarboxylic acid anhydrides, glycidyl compounds and/or isoxaline compounds as well as oligomer polyesters or alkyd resins as the compatibilizers. The inventive blends are useful in the production of films, fibers, boards, coatings, tubes, injection-molded articles, hollow bodies and foamed plastics.

(57) Zusammenfassung: Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz aus Methylensequenzen-enthaltenden thermo-plastischen Polymeren, Melaminharzfasern und üblichen Zusatzstoffen enthalten als weitere Komponente Copolymere und/oder Pfropfcopolymere mit 0,1 bis 20 Masse% gebundenen Hydroxyalkylacrylaten, Hydroxyalkylmethacrylaten, ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureanhydriden, Glycidylverbindungen und/oder Isoxalinverbindungen sowie oligomere Polyester oder Alkydharze als Kompatibilisatoren. Die Blends sind zur Herstellung von Folien, Fasern, Platten, Beschichtungen, Rohren, Spritzgussartikeln, Hohlkörpern und Schaumstoffen geeignet.

WO 01/44364 A1

Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz

Die Erfindung betrifft Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz aus Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymeren und Melaminharzfasern, die für die Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen eingesetzt werden.

Fasern auf Basis von Melamin-Formaldehyd-Polykondensaten sind bekannt (EP 0 221 330; EP 0 523 485; EP 0 845 010; EP 0 408 947; EP 0 845 010).

Bekannt ist ebenfalls die Verwendung von Fasern aus Melamin-Formaldehyd-Polykondensaten in polymeren Massen (EP 0 093 965).

Weiterhin ist bekannt, Verbunde auf Thermoplastbasis durch Einarbeitung von Melaminharzfasern in die Thermoplastschmelze und Verarbeitung der Compounds durch Extrusion, Spritzguss oder Pressen herzustellen (DE 41 25 601).

Von Nachteil ist die begrenzte Grenzflächenhaftung der Melaminharzfasern in der Thermo-plastmatrix, insbesondere in Polyolefinen, was zu einer unbefriedigenden Festigkeit der Verbunde führt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Entwicklung von Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz aus Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymeren und Melaminharzfasern, die für die Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen eingesetzt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Blends aus Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymeren und Melaminharzfasern, die Copolymere und/oder Pfcopolymere sowie oligomere Polyester oder Alkydharze als Kompatibilisatoren enthalten, diese Anforderungen erfüllen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde durch Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz aus 50 bis 97 Masse% Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymeren, 3 bis 50 Masse% Melaminharzfasern und 0,1 bis 20 Masse%, bezogen auf die Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymere, üblichen Zusatzstoffen gelöst, wobei die Blends erfindungsgemäss als weitere Komponente 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymere, Copolymere und/oder Pfropfcopolymere mit 0,1 bis 20 Masse% gebundenen Hydroxy-C₂-C₁₆-alkylacrylaten, Hydroxy-C₂-C₁₆-alkylmethacrylaten, ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₆-Carbonsäuren, C₄- bis C₁₆-Dicarbonsäuren, C₄- bis C₁₆-Dicarbonsäureanhydriden, C₅- bis C₁₇-Glycidylverbindungen und/oder C₅- bis C₁₆-Isoxalinverbindungen sowie oligomere Polyester oder Alkydharze als Kompatibilisatoren enthalten.

Bevorzugt sind die Methylensequenzen enthaltenden thermoplastischen Polymere Polyolefine, Polyvinylverbindungen, Polyvinylidenverbindungen, Polyester, Polyamide, Polyether und/ oder Polyurethane.

Beispiele für Polyvinylverbindungen und Polyvinylidenverbindungen sind Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbenzen, Polymethylmethacrylat und Polyacrylnitril.

Beispiele für Polyester sind Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat.

Beispiele für Polyamide sind Polyamid-4; Polyamid-6; Polyamid-6,6; Polyamid-6,10; Polyamid-11 und Polyamid-12.

Beispiele für Polyether sind Polyformaldehyd und Polypropylenoxid.

Bevorzugte Polyolefine sind Homo- und/oder Copolymere von α -Olefinen mit 2 bis 18 C-Atomen, insbesondere lineare und/oder verzweigte Polyethylen- Homo- und/ oder -Copolymere, Cycloolefin-Ethylen-Copolymere, Polypropylen-Homopolymere, statistische Propylen-Copolymere, Propylen-Blockcopolymere, statistische Propylen - Blockcopolymere, elastomere Polypropylene, nichtisotaktische Polypropylene, isotaktisches Polybuten-1 und/oder 4-Methylpenten-1- Homo- und/ oder -Copolymere.

Bevorzugt werden die in den erfindungsgemäßen Blends hoher Festigkeit und Flamm-resistenz enthaltenen Melaminharzfasern durch Lösungsspinnverfahren oder Schmelzespinnverfahren hergestellt.

Bevorzugt werden Melaminharzfasern Fasern einer Dicke von 1 bis 40 μm und einer Länge von 0,1 bis 50 mm, die gegebenenfalls mit 0,1 bis 3 Masse%, bezogen auf die Melaminharzfasern, flammhemmenden Schichten vom Typ Siloxane, Polyalkohole, Phosphate und/oder Polyphosphate beschichtet sind, wobei die Melaminharzfasern aus hochkonzentrierten wässrigen Lösungen der, gegebenenfalls mit C_1 - C_8 -Alkoholen verethereten, Melaminharze durch Zentrifugenspinnen, Fadenziehen, Extrudieren oder Fibrillierungsprozesse, gegebenenfalls nachfolgende Reckung, und Härtung hergestellt worden sind, die Melaminharze Polykondensate aus Melamin mit Formaldehyd und/oder Mischungen aus 20 bis 99,9 Masse% Melamin und 0,1 bis 80 Masse% Melaminderivaten und/oder Triazinderivaten, bevorzugt Ammelin, Ammelid, Cyanursäure und/oder Cyanmelluramid enthaltende Mischungen, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin, Melaminderivaten und Triazinderivaten, an Phenolen, mit Formaldehyd, sind, und das Molverhältnis Melamin/Formaldehyd bzw. Melamin + Melaminderivat bzw. Triazinderivat / Formaldehyd in den Melaminharzfasern 1 : 1,1 bis 1 : 5 beträgt.

Eine weitere bevorzugte Variante sind Melaminharzfasern einer Dicke von 1 bis 100 μm und einer Länge von 0,1 bis 50 mm, die gegebenenfalls mit 0,1 bis 3 Masse%,

bezogen auf die Melaminharzfasern, flammhemmenden Schichten vom Typ Siloxane, Polyalkohole, Phosphate und/oder Polyphosphate beschichtet sind, wobei die Melaminharzfasern durch Schmelzeverspinnen von mit C₁-C₈-Alkoholen veretherter Melaminharzen bei Massetemperaturen von 140 bis 200°C und gegebenenfalls Nachhärtung und Reckung der Fasern hergestellt worden sind, die Melaminharze Polykondensate aus Melamin mit Formaldehyd und/oder Mischungen aus 20 bis 99,9 Masse% Melamin und 0,1 bis 80 Masse% Melaminderivaten und/oder Triazinderivaten, bevorzugt Ammelin, Ammelid, Cyanursäure und/oder Cyanmelluramid enthaltende Mischungen, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin, Melaminderivaten und Triazinderivaten, an Phenolen, mit Formaldehyd, sind, und das Molverhältnis Melamin/Formaldehyd bzw. Melamin + Melaminderivat bzw. Triazinderivat / Formaldehyd in den Melaminharzfasern 1 : 1,1 bis 1 : 5 beträgt.

Die Melaminharze zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz enthaltenen Melaminharzfasern werden durch Polykondensation von Melamin mit Formaldehyd und/oder Mischungen aus 20 bis 99,9 Masse% Melamin und 0,1 bis 80 Masse% Melaminderivaten und/oder Triazinderivaten, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin, Melaminderivaten und Triazinderivaten, an Phenolen, mit Formaldehyd hergestellt, wobei das Molverhältnis Melamin/Formaldehyd bzw. Melamin + Melaminderivat bzw. Triazinderivat / Formaldehyd 1 : 1,1 bis 1 : 5 beträgt.

Die in den Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz enthaltenen Melaminharzfasern aus Melamin, Melaminderivaten, Triazinderivaten, gegebenenfalls substituierten Phenolen, und Formaldehyd werden bevorzugt unter Einsatz von durch Hydroxy-C₂-C₁₀-alkylgruppen, Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino-C₂-C₁₂-alkylgruppen substituierten Melaminen wie 2-(2-Hydroxyethyl-amino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin oder 2,4,6-Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin als Melaminderivate bzw. unter

Einsatz von durch Hydroxy-C₂-C₁₀-alkylgruppen, Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder Amino-C₂-C₁₂-alkyl-gruppen substituierten Diaminomethyltriazinen und/oder Diaminophenyltriazinen wie 2,4-(Di-5-hydroxy-3-oxapentylamin)-6-methyl-1,3,5-triazin, als Triazinderivate hergestellt.

Die in den Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz enthaltenen Melaminharzfasern aus Melamin, Melaminderivaten, Triazinderivaten, gegebenenfalls substituierten Phenolen, und Formaldehyd können als Phenolkomponente C₁-C₉-Alkylphenole, Hydroxyphenole und Bisphenole enthalten. Beispiele für geeignete Phenole sind Phenol, 4-tert.-Butylphenol, Resorcin, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon.

Die Veretherung von Melaminharzen mit C₁-C₈-Alkoholen kann durch Umsetzung der Lösungen der Melaminharzvorkondensate mit den entsprechenden Alkoholen, durch Eintrag von Melaminfestharzen in die entsprechenden Alkohole in saurem Medium oder direkt durch Polykondensation von Melamin und Aldehyd in den entsprechenden Alkoholen erfolgen. Melaminharzether mit höheren Alkoholen lassen sich durch Umetherung, z.B. von Hexa-methylolmelaminhexamethylether mit dem entsprechenden höheren Alkohol, herstellen.

Besonders bevorzugte flammhemmende Schichten vom Typ Polyalkohole zur Beschichtung von Melaminharzfasern sind Pentaerythrit, Pentite und Hexite.

Bei den durch Zentrifugenspinnverfahren von Melaminharzlösungen hergestellten Melamin-harzfasern werden Kurzfasern vom Typ Fibride besonders bevorzugt.

Die Trocknung der Lösungen der veretherten Melaminharze für das Schmelzespinnverfahren erfolgt bevorzugt durch Sprühtrocknung. Das Fadenbildungsvermögen beim Verspinnen aus der Schmelze lässt sich durch den Umfang der Veretherung und die Vorhärtung während des Trocknungsvorganges einstellen.

Die in den Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz enthaltenen Kompatibilisatoren sind Copolymere und/oder Pfropfcopolymere mit 0,1 bis 20 Masse% gebundenen Hydroxy-C₂-C₁₆-alkyl-acrylaten, Hydroxy-C₂-C₁₆-alkyl-methacrylaten, ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₆-Carbonsäuren, C₄- bis C₁₆-Dicarbonsäuren, C₄- bis C₁₆-Dicarbonsäureanhydriden, C₅- bis C₁₇-Glycidylverbindungen und/oder C₅- bis C₁₆-Isoxalinverbindungen sowie oligomere Polyester oder Alkydharze.

Bevorzugte Copolymere und/oder Pfropfcopolymere als Kompatibilisatoren sind Hydroxy-ethyl(meth)acrylat-Butyl(meth)acrylat-(Meth)Acrylsäure-Copolymere und mit Hydroxyethyl-(meth)acrylat gepfropfte Polyethylene, Polypropylene bzw. Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

Weitere Beispiele für Copolymere als Kompatibilisatoren sind Ethylen-Ethylacrylat-Glycidyl-methacrylat-Copolymere, Ethylen-Butylmethacrylat-Methacrylsäure-Copolymere und Styren-Butylacrylat-Hydroxypropylacrylat-Copolymere.

Weitere Beispiele für Pfropfcopolymere als Kompatibilisatoren sind Glycidyl-methacrylat-gepfropfte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen und Isopropenylisoxalin-gepfropftes Polyethylen.

Beispiele für geeignete oligomere Polyester als Kompatibilisatoren sind lineare Polyester auf Basis Butandiol-1.3, Phthalsäure und Adipinsäure und verzweigte Polyester auf Basis Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure mit M_n-Werten im Bereich von 600 bis 2000.

Beispiele für geeignete Alkydharze als Kompatibilisatoren sind Alkydharze auf Basis p-tert.-Butylbenzoesäuremonoglycidester, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, Phthalsäureanhydrid und Hexahydrophthalsäureanhydrid sowie Alkydharze auf Basis von

linearen und verzweigten Fettsäureglycidestern, Trimethylolpropan, Ethylenglycol, Phthalsäureanhydrid und Adipinsäureanhydrid.

Als übliche Zusatzstoffe können die erfindungsgemäßen Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,2 bis 3 Masse% Pigmente, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmittel, 3 bis 18 Masse% Füllstoffe, 1 bis 18 Masse% Flammenschutzmittel und/oder 0,01 bis 5 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die Methylensequenzen enthaltenden thermoplastischen Polymere, enthalten.

Als Stabilisatoren können in den erfindungsgemäßen Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz gegebenenfalls bevorzugt Mischungen aus 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 Masse% Verarbeitungsstabilisatoren auf Basis von Phosphiten, 0,01 bis 0,6 Masse% 3-Arylbenzofuranonderivaten, 0,01 bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Thioäthern und/oder 0,01 bis 0,8 Masse% sterisch gehinderte Aminen (HALS), jeweils bezogen auf die eingesetzten Methylensequenzen enthaltenden thermoplastischen Polymere, enthalten sein.

Die Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz werden erfindungsgemäss durch Homogenisierung von Mischungen aus 50 bis 97 Masse% Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymeren, 3 bis 50 Masse% Melaminharzfasern, 0,1 bis 20 Masse%, bezogen auf die Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymere, üblichen Zusatzstoffen und 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymeren, Copolymere und/oder Ppropfcopolymere mit 0,1 bis 20 Masse% gebundenen Hydroxy-C₂-C₁₆-alkyl-acrylaten, Hydroxy-C₂-C₁₆-alkyl-methacrylaten, ethylenisch ungesättigten C₃-bis C₁₆-Carbonsäuren, C₄-bis C₁₆-Dicarbonsäuren, C₄-bis C₁₆-Dicarbonsäureanhydriden, C₅-bis C₁₇-Glycidylverbindungen und/oder C₅-bis C₁₆-Isoxalinverbindungen sowie oligomere Polyester oder Alkydharze als Kompatibilisatoren in kontinuierlichen Kne-

tern bei Massetemperaturen im Bereich von 140 bis 290°C und Verweilzeiten von 2 bis 15 min hergestellt.

Als kontinuierliche Knetter werden bei dem Verfahren zur Herstellung von Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz bevorzugt Doppelschneckenextruder mit einer Schneckenlänge L/D von 35 bis 50 eingesetzt.

Eine bevorzugte Variante des Verfahrens zur Herstellung von Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz besteht darin, dass die Melaminharzfasern bei der Herstellung der Blends als Batch aus 50 bis 95 Masse% Melaminharzfasern und 5 bis 50 Masse% Kompatibilisatoren eingesetzt werden.

Die Melaminharzfasern können bei der Herstellung von Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz zusammen mit den anderen Blendkomponenten in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden oder als bevorzugte Variante direkt in die Schmelze dosiert werden.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz zur Herstellung von Folien, Fasern, Platten, Beschichtungen, Rohren, Spritzgussartikeln, Hohlkörpern und Schaumstoffen verwendet.

Beispiel 1

In einen Werner&Pfleiderer-Doppelschneckenextruder ZSK 30, L/D=42, mit Feststoffdosierstutzen in Zone 3, Temperaturprofil 130/170/195/220/220/180°C, wird ein Polypropylen-Ho-mopolymer (Schmelzindex 7,6 g/10 min bei 230°C/2,16 kp), das 0,25 Masse% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat als Stabilisator enthält, mit 3,3 kg/Std. und ein modifiziertes Polypropylen (Schmelzindex 12,2 g/10 min bei 230°C/2,16 kp, Gehalt an gebundenem Butylacrylat 2,0 Masse% und an gebundenem Hydroxyethylmethacrylat 2,2 Masse%) mit 2,4 kg/Std. dosiert. In die Zone 3 werden über eine Stopfschnecke mit 0,72 kg/Std. Melaminharzfasern (Länge 3 mm, Dicke 15 µm, auf Basis von 90 Masse% Melamin und 10 Masse% 5-Hydroxy-3-oxapentylamino-1,3,5-triazin als Melaminkomponenten) dosiert und eingearbeitet.

Das resultierende Polypropylenblend besitzt eine Zugfestigkeit von 24,8 MPa und einen E-Modul von 3,5 GPa. Die Flammwidrigkeitsprüfung nach UL 94 (1,6 mm) erfüllt die Kriterien für die Einordnung in die Klasse V-0.

Beispiel 2

In einen Doppelschneckenextruder nach Beispiel 1, Temperaturprofil 80/120/140/150/140/ 120°C, wird ein Styren-Suspensionspolymerisat (K-Wert 73), das 0,15 Masse% Dihydroxymethoxybenzophenon und 0,10 Masse% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat als Stabilisatoren enthält, mit 4,2 kg/Std. dosiert. In die Zone 3 wird über eine Stopfschnecke mit 2,26 kg/Std. ein Batch aus 85 Masse% Melaminharzfasern (Länge 2,5 mm, Dicke 12 µm, auf Basis von 75 Masse% Melamin, 2,5 Masse% 2-(5-Hydroxy-3-oxypentylamin)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 12,5 Masse% 2,4-Di-(5-hydroxy-3-oxapentylamin)-6-amino-1,3,5-triazin und 10 Masse%

2,4,6-Tri-(5-hydroxy-3-oxapentylamin)-1,3,5-triazin als Melaminkomponenten) und 15 Masse% Kompatibilisator (Styren-Hydroxypropylacrylat-Ethylmethacrylat-Copolymer, Ge-halt an Hydroxypropylacrylat 22 Masse%) dosiert.

Das resultierende Polystyrenblend besitzt eine Zugfestigkeit von 43,1MPa und einen E-Modul von 4,05 GPa. Die Flammwidrigkeitsprüfung nach UL 94 (1,6 mm) erfüllt die Kriterien für die Einordnung in die Klasse V-0.

Das entsprechende Polystyrenblend ohne Kompatibilisator besitzt dagegen eine Zugfestigkeit von 37,0 MPa und einen E-Modul von 3,55 GPa.

Beispiel 3

In einen Doppelschneckenextruder nach Beispiel 1, Temperaturprofil 100/130/155/185/185/ 140°C, wird ein LDPE-Homopolymer (Schmelzindex 3,5 g/10 min bei 190°C/2,16 kp), das 0,25 Masse% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat als Stabilisator enthält, mit 3,2 kg/Std. und ein modifiziertes Polyethylen (Schmelzindex 12,2 g/10 min bei 230°C/2,16 kp, Gehalt an gebundenem Glycidylmethacrylat 3,5 Masse%) mit 0,6 kg/Std. dosiert. In die Zone 3 werden über eine Stopfschnecke mit 1,63 kg/Std. Melaminharzfasern (Länge 3 mm, Dicke 15 µm, auf Basis von 90 Masse% Melamin und 10 Masse% 5-Hydroxy-3-oxapentylamino-1,3,5-triazin als Melaminkomponenten) dosiert und eingearbeitet.

Das resultierende Polyethylenblend besitzt eine Zugfestigkeit von 5,6 MPa und einen E-Modul von 135 MPa. Die Flammwidrigkeitsprüfung nach UL 94 (1,6 mm) erfüllt die Kriterien für die Einordnung in die Klasse V-0.

Das entsprechende Polyethylenblend ohne Kompatibilisator besitzen dagegen eine Zugfestigkeit von 3,0 MPa und einen E-Modul von 98 MPa.

Beispiel 4

In einen Doppelschneckenextruder nach Beispiel 1, Temperaturprofil 130/170/195/220/ 220/ 180°C, wird ein Blend aus 65 Masse% eines Polypropylen-Homopolymers (Schmelzindex 7,6 g/10 min bei 230°C/2,16 kp), das 0,25 Masse% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat als Stabilisator enthält, 30 Masse% EPDM-Kautschuk (Ethylengehalt 75 Masse%, Dienkomponente Dicyclopentadien) und 5 Masse% modifiziertes Polypropylen (Schmelzindex 12,5 g/10 min bei 230°C/2,16 kp, Gehalt an gebundenem Maleinsäureanhydrid 0,42 Masse%), mit 4,2 kg/Std. dosiert. In die Zone 3 werden über eine Stopfschnecke mit 1,05 kg/Std. Melaminharzfasern (Länge 3 mm, Dicke 15 µm, auf Basis von 90 Masse% Melamin und 10 Masse% 5-Hydroxy-3-oxapentylamino-1,3,5-triazin als Melaminkomponenten) dosiert und eingearbeitet.

Das resultierende Polyolefinblend besitzt eine Zugfestigkeit von 23,5 MPa und einen E-Modul von 1,8 GPa. Die Flammwidrigkeitsprüfung nach UL 94 (1,6 mm) erfüllt die Kriterien für die Einordnung in die Klasse V-0.

Beispiel 5

5.1 Herstellung und Vorhärtung des veretherten Melaminharzes

In einem 50 l - Rührreaktor mit Kühler und Bodenablassventil werden zu einer Lösung von 300 ml konzentrierter Salzsäure in 13,5 l Methanol bei 35°C innerhalb von 45 min 4,5 kg eines Festharzes auf Basis von Melamin und Formaldehyd eingetra-

gen. Nach weiteren 80 min Rühren bei 35°C wird mit methanolischer KOH neutralisiert und nachfolgend im Vacuum bei 300 mbar rd. 10,5 l Methanol abdestilliert. Der Reaktionsansatz wird mit 3 l Butanol verdünnt, die abgeschiedenen Salze nach 2,5 h über das Bodenablassventil abgezogen und der Reaktionsansatz bei 300 mbar so lange eingeeengt, bis eine Viscosität von rd. 550 Poise bei 30°C erreicht ist, ausgetragen und gebrochen.

Zur Trocknung und Vorhärtung wird das verätherte Festharz in einen Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 30 mit Vacuumentgasung, L/D= 42, Temperaturprofil 90/ 125/150/165/165/140/125/115°C, dosiert und der austretende Strang granuliert.

5.2 Herstellung der Melaminharzfaser nach dem Schmelzespinnverfahren

In einer Laborspinnanlage aus Plastifizierextruder, Schmelzepumpe, Kapillarwerkzeug, Blasschacht, Abzugseinrichtung und Wickler wird das veretherte Melaminharz bei einer Massetemperatur von 165°C im Extruder aufgeschmolzen. Die Schmelze wird mit der Schmelzepumpe zur Spinndüse überführt und bei einer Temperatur der Spinndüse von 160°C durch den Blasschacht, der mit komprimierter Luft einer Temperatur von 20°C gekühlt wird, mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 200 m/min abgezogen, aufgewickelt und die 40 µm-Faser bei 90°C/2 h in HCl - gesättigter Atmosphäre nachgehärtet.

5.3 Herstellung des Blends aus Polypropylen und veretherter Melaminharzfaser

In einen Werner&Pfleiderer-Doppelschneckenextruder nach Beispiel 1, Temperaturprofil 130/170/195/220/220/180°C, wird ein Polypropylen-Homopolymer (Schmelzindex 7,6 g/10 min bei 230°C/2,16 kp), das 0,25 Masse% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat als Stabilisator enthält, mit 3,6 kg/Std., und ein modifiziertes Polypropylen (Schmelzindex 8,5 g/10 min bei 230°C/2,16 kp, Gehalt an gebundenem

Butylacrylat 1,0 Masse%, Ethylhexylacrylat 1,0 Masse% und an gebundenem Glycidylmethacrylat 1,6 Masse%) mit 2,2 kg/Std. dosiert. In die Zone 3 werden über eine Stopfschnecke mit 5,8 kg/Std. Melaminharzfasern (Länge 4 mm, Dicke 40 µm, mit 1,5 Masse% Pentaerythrit als Schlichte beschichtet) dosiert und eingearbeitet.

Das resultierende Polypropylenblend besitzt eine Zugfestigkeit von 53,2 MPa und einen E-Modul von 1,92 GPa. Die Flammwidrigkeitsprüfung nach UL 94 (1,6 mm) erfüllt die Kriterien für die Einordnung in die Klasse V-0.

Patentansprüche

1. Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz aus 50 bis 97 Masse% Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymeren, 3 bis 50 Masse% Melaminharzfasern und 0,1 bis 20 Masse%, bezogen auf die Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymere, üblichen Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Blends als weitere Komponente 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymere, Copolymere und/oder Pfcopolymere mit 0,1 bis 20 Masse% gebundenen Hydroxy-C₂-C₁₆-alkyl-acrylaten, Hydroxy-C₂-C₁₆-alkyl-methacrylaten, ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₆-Carbonsäuren, C₄ bis C₁₆-Dicarbonsäuren, C₄ bis C₁₆-Dicarbonsäureanhydriden, C₅- bis C₁₇-Glycidylverbindungen und/oder C₅- bis C₁₆-Isoxalinverbindungen sowie oligomere Polyester oder Alkydharze als Kompatibilisatoren enthalten.
2. Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymere Polyolefine, Polyvinylverbindungen, Polyvinylidenverbindungen, Polyester, Polyamide, Polyether und/oder Polyurethane sind.
3. Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die als Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymere in den Blends enthaltenen Polyolefine Homo- und/oder Copolymere von α -Olefinen mit 2 bis 18 C-Atomen, bevorzugt lineare und/oder verzweigte Polyethylen- Homo- und/oder -Copolymere, Cycloolefin-Ethylen-Copolymere, Polypropylen-Homopolymere, statistische Propylen-Copolymere, Propylen-Blockcopolymere, statistische Propylen-Blockcopolymere, elastomere Polypropylen-

lene, nichtisotaktische Polypropylene, isotaktisches Polybuten-1 und/oder 4-Methylpen-ten-1- Homo- und/oder -Copolymere sind.

4. Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharzfasern Fasern einer Dicke von 1 bis 40 μm und einer Länge von 0,1 bis 50 mm sind, die gegebenenfalls mit 0,1 bis 3 Masse%, bezogen auf die Melaminharzfasern, flammhemmenden Schichten vom Typ Siloxane, Polyalkohole, Phosphate und/oder Polyphosphate beschichtet sind, wobei die Melaminharzfasern aus hochkonzentrierten wässrigen Lösungen der, gegebenenfalls mit $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoholen verethereten, Melaminharze durch Zentrifugenspinnen, Fadenziehen, Extrudieren oder Fibrillierungsprozesse, gegebenenfalls nachfolgende Reckung, und Härtung hergestellt worden sind, die Melaminharze Polykondensate aus Melamin mit Formaldehyd und/oder Mischungen aus 20 bis 99,9 Masse% Melamin und 0,1 bis 80 Masse% Melaminderivaten und/oder Triazinderivaten, bevorzugt Ammelin, Ammelid, Cyanursäure und/oder Cyanmelluramid enthaltende Mischungen, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin, Melaminderivaten und Triazinderivaten, an Phenolen, mit Formaldehyd, sind, und das Molverhältnis Melamin/Formaldehyd bzw. Melamin + Melaminderivat bzw. Triazinderivat / Formaldehyd in den Melaminharzfasern 1 : 1,1 bis 1 : 5 beträgt.
5. Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharzfasern Fasern einer Dicke von 1 bis 100 μm und einer Länge von 0,1 bis 50 mm sind, die gegebenenfalls mit 0,1 bis 3 Masse%, bezogen auf die Melaminharzfasern, flammhemmenden Schichten vom Typ Siloxane, Polyalkohole, Phosphate und/oder Polyphosphate beschichtet sind, wobei die Melaminharzfasern durch Schmelzeverspinnen von mit $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoholen verethereten Melaminharzen bei Massetemperaturen von 140 bis 200°C und gegebenenfalls Nachhärtung und Reckung der Fasern hergestellt worden sind, die Melaminharze Polykondensate aus Melamin mit Formaldehyd und/oder Mischungen aus 20 bis 99,9 Masse% Melamin und 0,1 bis 80 Masse% Mela-

minderivaten und/oder Triazinderivaten, bevorzugt Ammelin, Ammelid, Cyanursäure und/oder Cyanmelluramid enthaltende Mischungen, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin, Melaminderivaten und Triazinderivaten, an Phenolen, mit Formaldehyd, sind, und das Molverhältnis Melamin/Formaldehyd bzw. Melamin + Melaminderivat bzw. Triazinderivat / Formaldehyd in den Melaminharzfasern 1 : 1,1 bis 1 : 5 beträgt.

6. Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Blends als Kompatibilisatoren enthaltenen Copolymere und/oder Pfropfcopolymere Hydroxyethyl(meth)acrylat-Butyl(meth)acrylat-(Meth)Acrylsäure-Copolymere und /oder mit Hydroxyethyl(meth)acrylat gepfropfte Polyethylene, Polypropylene bzw. Ethylen-Vinylacetat-Copolyere sind.
7. Verfahren zur Herstellung von Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen aus 50 bis 97 Masse% Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymeren, 3 bis 50 Masse% Melaminharzfasern, 0,1 bis 20 Masse%, bezogen auf die Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymere, üblichen Zusatzstoffen und 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymere, Copolymere und/oder Pfropfcopolymere mit 0,1 bis 20 Masse% gebundenen Hydroxy-C₂-C₁₆-alkyl-acrylaten, Hydroxy-C₂-C₁₆-alkyl-methacrylaten, ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₆-Carbonsäuren, C₄ bis C₁₆-Dicarbonsäuren, C₄ bis C₁₆-Dicarbonsäureanhydriden, C₅- bis C₁₇-Glycidylverbindungen und/oder C₅- bis C₁₆-Isoxalinverbindungen sowie oligomere Polyester oder Alkydharze als Kompatibilisatoren in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen im Bereich von 140 bis 290°C und Verweilzeiten von 2 bis 15 min homogenisiert werden.
8. Verfahren zur Herstellung von Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als kontinuierliche Kneiter Doppel-

schneckenextruder mit einer Schneckenlänge L/D von 35 bis 50 eingesetzt werden.

9. Verfahren zur Herstellung von Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharzfasern bei der Herstellung der Blends als Batch aus 50 bis 95 Masse% Melaminharzfasern und 50 bis 5 Masse% Kompatibilisatoren eingesetzt werden.
10. Verfahren zur Herstellung von Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharzfasern direkt in die Schmelze der Methylensequenzen-enthaltenden thermoplastischen Polymeren dosiert werden.
11. Verwendung von Blends hoher Festigkeit und Flammresistenz nach Anspruch 1 zur Herstellung von Folien, Fasern, Platten, Beschichtungen, Rohren, Spritzgussartikeln, Hohlkörpern und Schaumstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/02 C08L23/04 C08L23/10 C08L61/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 093 965 A (BASF AG) 16 November 1983 (1983-11-16) cited in the application page 6, line 17 -page 6, line 18 -----	1
A	GB 1 367 035 A (HERCULES INC) 18 September 1974 (1974-09-18) claim 1 -----	1
A	US 3 317 631 A (RICHARD WATKIN REES) 2 May 1967 (1967-05-02) column 1, line 15 -column 1, line 41 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2001

Date of mailing of the international search report

22/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Golde, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0093965 A	16-11-1983	DE 3216927 A AT 31945 T DE 3375308 D	10-11-1983 15-01-1988 18-02-1988
GB 1367035 A	18-09-1974	NONE	
US 3317631 A	02-05-1967	DE 1569279 A FR 1414057 A GB 1026066 A	09-07-1970 05-01-1966

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12421

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L23/02 C08L23/04 C08L23/10 C08L61/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 093 965 A (BASF AG) 16. November 1983 (1983-11-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 17 -Seite 6, Zeile 18	1
A	GB 1 367 035 A (HERCULES INC) 18. September 1974 (1974-09-18) Anspruch 1	1
A	US 3 317 631 A (RICHARD WATKIN REES) 2. Mai 1967 (1967-05-02) Spalte 1, Zeile 15 -Spalte 1, Zeile 41	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Golde, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12421

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0093965 A	16-11-1983	DE 3216927 A AT 31945 T DE 3375308 D	10-11-1983 15-01-1988 18-02-1988
GB 1367035 A	18-09-1974	KEINE	
US 3317631 A	02-05-1967	DE 1569279 A FR 1414057 A GB 1026066 A	09-07-1970 05-01-1966